

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Minoru FURUICHI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: MEDICAL MEMBER AND MEDICAL INSTRUMENT

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-107406	April 11, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 1 日
Date of Application:

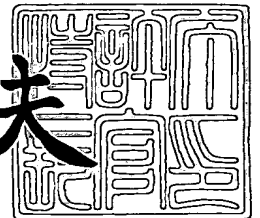
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 7 4 0 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 7 4 0 6]

出 願 人 J S R 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 9 0 0 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 10372

【提出日】 平成15年 4月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 7/00
C08L 9/00
A61J 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 古市 稔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 岡田 公二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 青山 彰夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085224

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 重隆

【電話番号】 03-3580-5908

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009564

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 医療用部材および医療用器具

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶化度が 5 % 以上であるシンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエンを主体とするチューブと結晶化度が 5 % 以上であるシンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエンを主体とするコネクタとを接続した医療用部材。

【請求項 2】 チューブとコネクタとが、溶剤接着、超音波接着、または高周波接着により接続された請求項 1 記載の医療用部材。

【請求項 3】 蒸気滅菌可能な請求項 1 または 2 記載の医療用部材。

【請求項 4】 チューブが電子線架橋された請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の医療用部材。

【請求項 5】 ハロゲン含有量が 2 0 0 p p m 以下である請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の医療用部材。

【請求項 6】 シンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエンを主体とする樹脂成分 1 0 0 質量部に対し、滑剤が 1 0 質量部以下含有される請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の医療用部材。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の医療用部材を構成要素とする、輸液点滴セットとなる、各種部材との連結チューブ、ビン針、点滴筒、点滴筒付ビン針、目盛筒、ポンプ用チューブ、タコ管、混注ゴム、三方活栓およびコネクタ、輸液容器、または、カテーテルの群から選ばれた少なくとも 1 種の医療用器具。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエンを主体とするチューブと当該ポリブタジエンを主体とするコネクタとを接続した医療用部材とこれを用いた医療用器具に関する。さらに詳しくは、柔軟性と硬度に優れ、また耐蒸気滅菌性をも有するシンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエンを主体とする医療用部材、およびこれを用いた医療用器具に関する。

【0002】

【従来の技術】

シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンは、プラスチック（硬度）とゴム（弾性、柔軟性）との性質を併せ持つ熱可塑性エラストマーであり、一定の結晶性を持ちながら、汎用されているポリマー加工機によって容易に成形することが可能であるため、各種工業用品に用いられるようになっている。特に、耐ガス透過性、透明性に優れる。また、可塑剤を多量に必要とし、環境ホルモンなどの環境問題もある塩化ビニル系樹脂などに比べ、可塑剤無添加で成形加工でき、柔軟かつ自己粘着性を適度に有するので、輸液用チューブおよびカテーテルなどの医療用途への応用が拡大しつつある。

【0003】

また、シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンは、結晶化度が低い場合には、溶融開始温度が 70～90℃と低く、これを輸液用チューブや輸液容器、カテーテルなどの医療用器具に用いて、蒸気滅菌すると、耐熱性に乏しく、実用上問題となるため、エチレンオキサイドガス滅菌の手法が取られている。

シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンの、プラスチック（硬度）とゴム（弾性、柔軟性）との性質を併せ持つ熱可塑性エラストマーであるという特性を保持しつつ、性能バランスの不足を解消する方法として、限定された波長の紫外線を照射することにより成形物の表層のみを架橋させて硬化させる方法が提案されている（特許文献 1）。この方法は、医療用部材としての、柔軟性、透明性および耐熱性（耐高圧蒸気滅菌性）の性能バランスの向上の点では相応の効果を発揮するものである。

【0004】

【特許文献 1】

特開 2000-129017 号公報

【0005】

また、より硬質な表面を得るため、電子線を照射する方法も種々提案されている。これらの方法は、耐傷付き性については一定の効果を発揮するものである。

【0006】

しかしながら、上記公報に開示された方法により得られる成形物は、限定された領域の波長の紫外線照射によって表層のみを架橋するものであるため、例えばチューブのような異型な形状を均質に架橋させることは難しい。また、医療用チューブの内部の耐熱性については、必ずしも十分に満足し得るものではなく、一般的な高圧蒸気滅菌処理（121℃×20分）で処理した場合、架橋不十分の内部が溶融してしまい、チューブ厚みの不均一性、すなわちチューブの硬度バラツキを招く可能性がある。一方、従来の電子線を用いる方法は、成形物の内部をも過剰に硬質化してしまい、シンジオタクチック 1，2-ポリブタジエンが有する 1 つの性質である柔軟性がほとんど失われてしまうという問題がある。

【0007】

また、輸液セットなどの医療用器具は、例えば、上記医療チューブとコネクタを介して、輸液バッグなどと接合されて構成されている。上記のように、可塑剤フリーの観点から、1，2-ポリブタジエンを医療用チューブに用いると、耐熱性が不十分であったり、また、コネクタとしては一般にポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂が採用されているため、異種材料との接着となってしまう、その結果、チューブとコネクタとの接合接着強度が不十分で、液漏れなどが生じやすい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、医療用途に有用な、柔軟性と硬度に優れるとともに、接合部において液漏れがなく、さらには耐蒸気滅菌性にも優れた、シンジオタクチック 1，2-ポリブタジエンを主体とする医療用部材およびこれを用いた医療用器具を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、結晶化度が 5 % 以上であるシンジオタクチック 1，2-ポリブタジエンを主体とするチューブと結晶化度が 5 % 以上であるシンジオタクチック 1，2-ポリブタジエンを主体とするチューブ接続部を有するコネクタとを接続した医療用部材に関する。

なお、上記チューブやチューブ接続部を構成する、「結晶化度が5%以上であるシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを主体とする」とは、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン単独使用のみならず、(A) シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン100~60質量部、ならびに(B) ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、これらの水素化物(SEBS、SEPS)、上記シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン以外のポリブタジエン(BR)、ABS樹脂、ポリイソプレン、各種ポリエチレン(LLDPE、ULDPE、LDPE)、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸エステルコポリマー、およびエチレン-メタクリル酸コポリマーの群から選ばれた少なくとも1種の他の熱可塑性ポリマー0~40質量部からなる組成物であってもよい。

また、本発明の医療用部材は、チューブとチューブ接続部とが、溶剤接着、超音波接着、または高周波接着により接続されている。

さらに、本発明の医療用部材は、蒸気滅菌可能なものを含む。

さらに、本発明の医療用部材は、チューブが電子線架橋されていることが好ましい。

さらに、本発明の医療用部材は、ハロゲン含有量が200ppm以下であることが好ましい。

さらに、本発明の医療用部材は、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを主体とする樹脂成分100質量部に対し、滑剤が10質量部以下含有されていてもよい。

次に、本発明は、上記医療用部材を構成要素とする、輸液点滴セットとなる、各種部材との連結チューブ、ビン針、点滴筒、点滴筒付ビン針、目盛筒、ポンプ用チューブ、タコ管、混注ゴム、三方活栓およびコネクタ、輸液容器、およびカテーテルの群から選ばれた少なくとも1種の医療用器具に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のチューブやチューブ接続部を有するコネクタには、(A) シンジオタ

クチック 1, 2-ポリブタジエン単独で、あるいは、(A) シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンおよび (B) その他の熱可塑性ポリマーとの組成物が用いられる。この (A) シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンは、結晶化度が 5% 以上、好ましくは 10~40% の結晶性を有するシンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンであり、その融点は、好ましくは 50~150℃、さらに好ましくは 60~140℃ の範囲にある。結晶化度・融点がこの範囲にあることにより、引張強度、引裂強度などの力学強度と柔軟性のバランスに優れる結果となる。

【0011】

なお、結晶化度が 5~25 質量% 程度までのシンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエン（以下「低結晶 RB」ともいう）は、柔軟性に優れるので、チューブ本体として用いられる。しかしながら、この低結晶化度 RB は、融点が高いので（融点=約 70~95℃）、耐蒸気滅菌性に劣る。このため、後述するように、電子線照射により、架橋させて耐熱性を付与することが望ましい。

一方、結晶化度が 25~40 質量% 程度のシンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエン（以下「高結晶 RB」ともいう）は、融点が比較的高い（融点=約 105~140℃）が、一方、硬度が高く柔軟性に劣るので、本発明においては、チューブとしての使用よりも、コネクタとして用いることが好ましい。

【0012】

本発明に用いられる (A) シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンは、例えば、1, 2-結合含有量が 70% 以上のものであり、例えば、コバルト化合物およびアルミノオキサンを含有する触媒の存在下に、ブタジエンを重合して得られるものであるが、この製造方法に限定されるものではない。

【0013】

本発明に用いられる (A) シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンのブタジエン結合単位における 1, 2-結合含有量は、通常、70% 以上、好ましくは 80% 以上、さらに好ましくは 90% 以上である。1, 2-結合含有量が 70 質量% 以上であることにより、当該 1, 2-ポリブタジエンが良好な熱可塑性エラストマーとしての性質が発揮される。

【0014】

本発明に用いられる (A) シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンは、ブタジエン以外の共役ジエンが少量共重合していてもよい。ブタジエン以外の共役ジエンとしては、1, 3-ペンタジエン、高級アルキル基で置換された 1, 3-ブタジエン誘導体、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。

このうち、高級アルキル基で置換された 1, 3-ブタジエン誘導体としては、1-ペンチル-1, 3-ブタジエン、1-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、1-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、1-オクチル 1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。

【0015】

ここで、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンの代表的なものは、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレン)、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-イソブチル-1, 3-ブタジエン、2-アミル-1, 3-ブタジエン、2-イソアミル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-シクロヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-イソオクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンのなかで、ブタジエンと共重合される好ましい共役ジエンとしては、イソプレン、1, 3-ペンタジエンが挙げられる。重合に供される単量体成分中のブタジエンの含有量は 50 モル%以上、特には 70 モル%以上が好ましい。

【0016】

本発明で用いられる (A) シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンは、上述したように、例えば、コバルト化合物およびアルミノオキサンを含有する触媒の存在下に、ブタジエンを重合して得られる。上記コバルト化合物としては、好ましくは炭素数 4 以上のコバルトの有機酸塩を挙げることができる。このコバルトの有機酸塩の具体例として、酪酸塩、ヘキサン酸塩、ヘプチル酸塩、2-エチル-ヘキシル酸などのオクチル酸塩、デカン酸塩や、ステアリン酸、オレイン酸

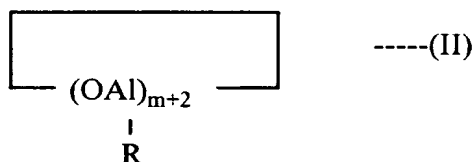
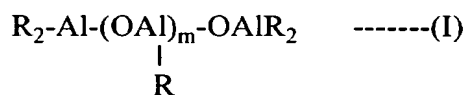
、エルカ酸などの高級脂肪酸塩、安息香酸塩、トリル酸塩、キシリル酸塩、エチル安息香酸などのアルキル、アラルキル、アリル置換安息香酸塩やナフトエ酸塩、アルキル、アラルキルもしくはアリル置換ナフトエ酸塩を挙げることができる。これらのうち、2-エチルヘキシル酸のいわゆるオクチル酸塩や、ステアリン酸塩、安息香酸塩が、炭化水素溶媒への優れた溶解性のために好ましい。

【0017】

上記アルミノオキサンとしては、例えば下記一般式 (I) または一般式 (II) で表されるものを挙げることができる。

【0018】

【化1】



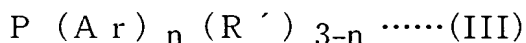
【0019】

この一般式 (I) あるいは (II) で表されるアルミノオキサンにおいて、R はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基であり、特に好ましくはメチル基である。また、m は、2 以上、好ましくは 5 以上、さらに好ましくは 10 ~ 100 の整数である。アルミノオキシンの具体例としては、メチルアルミノオキサン、エチルアルミノオキサン、プロピルアルミノオキサン、ブチルアルミノオキサンなどを挙げることができる。メチルアルミノオキサンが特に好ましい。

【0020】

重合触媒は、上記コバルト化合物とアルミノオキサン以外に、ホスフィン化合物を含有することが極めて好ましい。ホスフィン化合物は、重合触媒の活性化、ビニル結合構造および結晶性の制御に有効な成分であり、好ましくは下記一般式 (III) で表される有機リン化合物を挙げることができる。

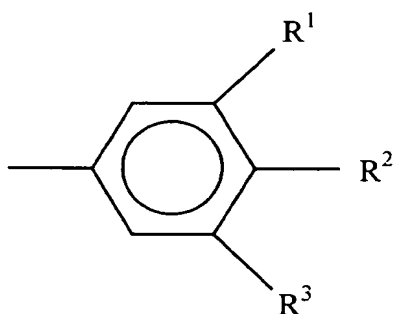
【0021】



一般式 (III) 中、Ar は下記で示される基を示す。

【0022】

【化2】



【0023】

(上記基において、 R^1 , R^2 , R^3 は、同一または異なって、水素原子、炭素数が好ましくは1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数が好ましくは1～6のアルコキシ基または炭素数が好ましくは6～12のアリール基を表す。)

また、一般式 (III) 中、 R' はシクロアルキル基、アルキル置換シクロアルキル基を示し、 n は0～3の整数である。

【0024】

一般式 (III) で表されるホスフィン化合物としては、具体的に、トリ- (3-メチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3-エチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3, 4-ジメチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3-イソプロピルフェニル) ホスフィン、トリ- (3-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3, 5-ジエチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3-メチル-5-エチルフェニル) ホスフィン、トリ- (3-フェニルフェニル) ホスフィン、トリ- (3, 4, 5-トリメチルフェニル) ホスフィン、トリ- (4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、トリ- (4-エトキシ-3, 5-ジエチルフェニル) ホスフィン、トリ- (4-tert-ブトキシ-3, 5-ジブチルフェニル) ホスフィン、トリ- (p-メトキシフェニル) ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニル

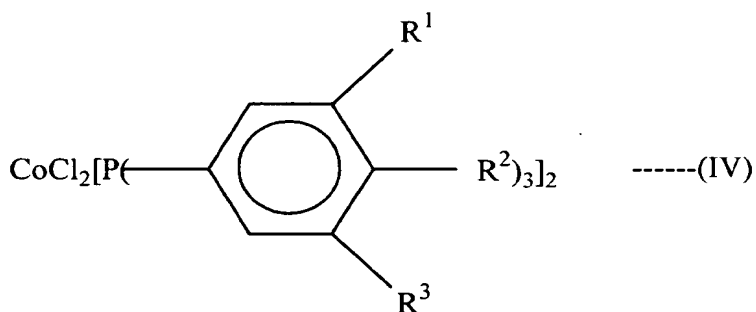
ホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリ（４－メチルフェニルホスフィン）、トリ（４－エチルフェニルホスフィン）などを挙げることができる。これらのうち、特に好ましいものとしては、トリフェニルホスフィン、トリ（３－メチルフェニル）ホスフィン、トリ（４－メトキシ－３，５－ジメチルフェニル）ホスフィンなどが挙げられる。

【0025】

また、コバルト化合物として、下記一般式（IV）で表される化合物を用いることができる。

【0026】

【化3】



【0027】

上記一般式（IV）で表される化合物は、塩化コバルトに対し上記一般式（III）において n が 3 であるホスフィン化合物を配位子に持つ錯体である。このコバルト化合物の使用に際しては、あらかじめ合成したものを使用してもよいし、あるいは重合系中に塩化コバルトとホスフィン化合物を接触させる方法で使用してもよい。錯体中のホスフィン化合物を種々選択することにより、得られるシンジオタクチック 1，2－ポリブタジエンの 1，2－結合の量、結晶化度の制御を行なうことができる。

【0028】

上記一般式（IV）で表されるコバルト化合物の具体例としては、コバルトビス（トリフェニルホスフィン）ジクロライド、コバルトビス〔トリス（３－メチルフェニルホスフィン）〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス（３－エチルフェニルホスフィン）〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス（４－メチルフェニル

ホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3, 5-ジメチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3, 4-ジメチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3-イソプロピルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3-tert-ブチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3, 5-ジエチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3-メチル-5-エチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3-フェニルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3, 4, 5-トリメチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (4-エトキシ-3, 5-ジエチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (4-ブトキシ-3, 5-ジブチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (4-メトキシフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3-メトキシフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (4-ドデシルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (4-エチルフェニルホスフィン) } ジクロライドなどを使用することができる。

【0029】

これらのうち、特に好ましいものとしては、コバルトビス (トリフェニルホスフィン) ジクロライド、コバルトビス [トリス (3-メチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (3, 5-ジメチルフェニルホスフィン) } ジクロライド、コバルトビス [トリス (4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニルホスフィン) } ジクロライドなどが挙げられる。

【0030】

触媒の使用量は、ブタジエンの単独重合の場合は、ブタジエン 1 モル当たり、共重合する場合は、ブタジエンとブタジエン以外の共役ジエンとの合計量 1 モル当たり、コバルト化合物を、コバルト原子換算で 0.001~1 ミリモル、好ましくは 0.01~0.5 ミリモル程度使用する。また、ホスフィン化合物の使用量は、コバルト原子に対するリン原子の比 (P/Co) として、通常、0.1~

50、好ましくは0.5～20、さらに好ましくは1～20である。さらに、アルミノオキシサンの使用量は、コバルト化合物のコバルト原子に対するアルミニウム原子の比 (Al/Co) として、通常、4～10⁷、好ましくは10～10⁶である。なお、一般式 (IV) で表される錯体を用いる場合は、ホスフィン化合物の使用量がコバルト原子に対するリン原子の比 (P/Co) が2であるとし、アルミノオキシサンの使用量は、上記の記載に従う。

【0031】

重合溶媒として用いられる不活性有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族炭化水素溶媒、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ブタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒およびこれらの混合物が挙げられる。

【0032】

重合温度は、通常、-50～120℃で、好ましくは-20～100℃である。

重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、溶媒中の単量体濃度は、通常、5～50質量%、好ましくは10～35質量%である。

また、重合体を製造するために、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすような配慮が必要である。重合反応が所望の段階まで進行したら反応混合物をアルコール、その他の重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで通常の方法に従って生成重合体を分離、洗浄、乾燥して本発明に用いられるシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを得ることができる。

【0033】

本発明に用いられる (A) シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンの重量平均分子量は、好ましくは1万～500万、さらに好ましくは1万～150万、特に好ましくは5万～100万である。重量平均分子量が1万未満では流動性が極端に高く、加工が非常に困難となり、また成形品 (医療用部材) がべたつくた

め好ましくなく、一方、500万を超えると流動性が極端に低く、加工が非常に困難となり好ましくない。

【0034】

一方、(B)熱可塑性ポリマーとしては、上記(A)成分以外の熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーであり、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体(SBS)、スチレンーイソプレンーブロック共重合体(SIS)、これらの水素化物(SEBS、SEPS)、上記シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン以外のポリブタジエン(BR)、ABS樹脂、ポリイソプレン、各種ポリエチレン(LLDPE、ULDPE、LDPE)、エチレンー酢酸ビニルコポリマー、エチレンーアクリル酸エステルコポリマー、およびエチレンーメタクリル酸コポリマーの群から選ばれた少なくとも1種である。

【0035】

(B)成分の配合量は、(A)～(B)成分の合計量100質量部中に、40質量部以下、好ましくは0～35質量部である。40質量部を超えると、(A)成分の使用割合が少なくなり、(A)成分本来の柔軟性が失われる。

【0036】

なお、本発明に用いられる組成物において、上記(A)～(B)成分以外に、必要に応じて、滑剤、フィラーまたは発泡剤などの添加剤を含有してもよい。上記添加剤の具体例としては、パラフィンオイル、シリコンオイル、液状ポリイソプレン、液状ポリブタジエン、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミドなどの滑剤のほか、タルク、シリカ、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、ガラス、カーボンファイバー、ガラスバルーンなどのフィラー、および、松本油脂社製のマイクロスフェア、ADCA、OB SH、重曹、AIBNなどの発泡剤を挙げることができる。

なお、滑剤の使用量は、樹脂成分、すなわち(A)～(B)成分の合計100質量部に対して10質量部以下、好ましくは0.01～8質量部である。10質量部を超えると、滑剤が製品からブリードアウトし、使用薬剤に溶出するので、好ましくない。

【0037】

また、電子線照射による耐熱性と柔軟性とのバランスを向上させるために、その他の添加剤、例えば、トリメチルプロパントリメタクリレートなどの多官能モノマー、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどの光重合開始剤、ベンゾフェノンなどの光増感剤などを、シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエン 100 質量部に対して 5 質量部以下含有させてもよい。

【0038】

組成物の調製と成形

本発明に用いられる組成物は、上記 (A) 成分単独、あるいは、(A) ~ (B) 成分、これらにさらに必要に応じて、上記添加剤などを添加して、加熱軟化させて、混練し成形する。混練と成形は、シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンの軟化温度ないし熔融温度以上の成形性の良好な温度範囲で行い、均質な成形品（医療用部材）にする。このため、成形温度は、90 ~ 170℃程度が良い。チューブ、コネクタなどの成形品を得るには、プレス成形、押し出し成形、射出成形、ブロー成形、異形押し出し成形、Tダイフィルム成形、インフレーション成形、パウダースラッシュ成形、回転成形などが利用され、チューブやチューブ接続部を有するコネクタに成形される。

【0039】

電子線照射

本発明の医療用部材のうち、チューブは柔軟性を必要とするため、低結晶 R B が用いられるが、融点が低いため、耐蒸気滅菌性を発現させるために、次いで電子線を照射し、架橋することができる。電子線を照射すると、シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエンのビニル基のラジカル重合により三次元架橋構造となり、成形品（チューブ）を硬化させるとともに、耐熱性を付与させる。電子線は、合成樹脂に対して透過性があり、その透過の程度は、成形品の厚みと、電子線の運動エネルギーに依存する。

その照射厚みに従って厚み方向に均一に透過可能に電子線のエネルギーを調節すると、厚み方向で架橋度を均一にした成形品（チューブ）とすることができる。

。

なお、コネクタについても、電子線照射してもよい。

また、電子線照射は、チューブとコネクタとの接着前でも、接着後でもよい。

【0040】

電子線のエネルギーは、上記の医療用部材に対して、好ましくは50～3,000 keV、さらに好ましくは300～2,000 keVとするが、50 keVより小さいと、表層部で捕獲吸収される電子の割合が相対的に多くなって、医療用部材を透過する電子線が少なくなり、表層部に比して内部の架橋が遅れて、架橋度に差が生じるので、好ましくない。一方、3,000 keVより大きいと、架橋度が大きくなり過ぎて、硬質となるので、弾力性や伸びが小さいので好ましくない。

【0041】

また、この際の電子線の照射量は、好ましくは1～100 Mrad (SI単位系で、10～1,000 kGyに相当する)、さらに好ましくは1～50 Mradの範囲で照射して架橋硬化させる。1 Mradより少ないと、1,2-ポリブタジエンの架橋度が小さく、一方、100 Mradを超えると、架橋度が大きくなり過ぎて、硬質となるので、弾力性や伸びが小さいので好ましくない。

【0042】

電子線照射による架橋は、電子線エネルギーと照射量の積で表すことができ、本発明においては、電子線加速電圧 (keV) と照射線量 (Mrad) の積を、好ましくは2,000～20,000 (keV・Mrad)、さらに好ましくは5,000～16,000 (keV・Mrad) とする。2,000 (keV・Mrad) より小さいと、表層部で捕獲吸収される電子の割合が相対的に多くなって、医療用部材を透過する電子線が少なくなり、表層部に比して内部の架橋が遅れて、架橋度に差が生じるので、好ましくない。一方、20,000 (keV・Mrad) より大きいと、架橋度が大きくなり過ぎて、硬質となるので、弾力性や伸びが小さいので好ましくない。

【0043】

本発明の医療用部材に、上記のような電子線照射を施すことにより、電子線照射後の医療用部材の50%伸びにおける弾性率 (M₂₅₀) を電子線照射前の50

%伸びにおける弾性率 (M_{150}) の好ましくは 1.1~2.5 倍、さらに好ましくは 1.1~2.0 倍とすることができる。 M_{250}/M_{150} が 1.1 未満では、電子線架橋が進んでおらず、耐蒸気滅菌性に劣る、一方、2.5 を超えると、架橋された医療用部材が硬くなりすぎ、柔軟性が失われ好ましくない。 M_{250}/M_{150} は、上記電子線加速電圧 (keV) と照射線量 ($Mrad$) の積を、2,000~20,000 ($keV \cdot Mrad$) とすることにより、容易に調整することができる。

【0044】

また、このようにして得られる電子線照射後の架橋された医療用部材は、耐蒸気滅菌性を有し、例えば、本発明の架橋された輸液チューブを用いて、100~121℃で10~20分間程度、蒸気滅菌しても、変形することもない。

ここで、耐蒸気滅菌性とは、具体的には、輸液チューブなどの樹脂成形品（例えば、内径 3 mm ϕ 、外径 4.4 mm ϕ 、肉厚 0.7 mm のチューブ、チューブ長 20 cm）を高圧蒸気滅菌器に入れ、121℃で20分間、蒸気滅菌した場合、滅菌前の円形が保たれ、変形が観察されないことを意味する。

【0045】

さらに、本発明の電子線を照射された医療用部材のヘイズ値は、好ましくは 30 以下、さらに好ましくは 25 以下である。ヘイズ値は、透明性の尺度であり、その値が小さくなる程、透明性がよくなる。このヘイズ値は、ASTM D-1003 に準拠して測定した。

【0046】

また、電子線照射後の本発明の医療用部材は、トルエン不溶分が、通常、50~99 質量%、好ましくは 80~95 質量%である。トルエン不溶分は、当該医療用部材を電子線照射することにより、(A) シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエン中の二重結合がどの程度架橋しているかを示すバロメーターである。

ここで、トルエン不溶分は、本発明の医療用部材 [(a) g] を 100 ml のトルエンに浸漬させ、30℃で48時間放置後、100 メッシュ金網を用いて濾過し、濾過液の一部 [(c) ml] を採取後、蒸発乾燥固化させ、得られた残存固形分 [トルエン可溶分: (b) g] を秤量し、下式によりゲル含有量を算出し

た。

$$\text{ゲル含有量 (質量\%)} = \left[\frac{a - b \times (100 / c)}{a} \right] \times 100$$

トルエン不溶分が50質量%未満では、電子線照射による架橋が不十分であり、耐熱性が劣り、耐蒸気滅菌性に劣る。一方、99質量%を超えると、電子線照射による架橋が進みすぎて、医療用部材が硬くなりすぎ、柔軟性が失われ好ましくない。

上記トルエン不溶分は、上記電子線加速電圧 (keV) と照射線量 (Mrad) の積を、2,000～20,000 (keV・Mrad) とすることにより、容易に調整することができる。

【0047】

さらに、本発明の医療用部材 (チューブ、コネクタ) は、ハロゲン原子の含有量が好ましくは200ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下である。このハロゲン原子の含有量は、例えば、上記のように、重合溶媒として非ハロゲン系の不活性有機溶媒を用いることにより、得られる1,2-ポリブタジエン中のハロゲン原子の含有量を好ましくは200ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下にすることができる。また、触媒系において、非ハロゲン系の化合物のみを用いることは、医療用部材中のハロゲン原子の含有量をさらに低減させることができ好ましい。

【0048】

このようにして電子線照射された医療用部材は、柔軟性と硬度に優れ、また耐蒸気滅菌性を有するので、チューブのほか、コネクタにも有用である。

【0049】

次に、本発明の医療用部材 (チューブおよびチューブ接続部を有するコネクタ) を用いた輸液セットについて、図1を用いてさらに具体的に説明する。

この輸液セット10は、輸液バッグ12内の輸液排出用管14との結合のための接続部材 (コネクタ) 15と、接続部材15と点滴筒11とを接続する第1のチューブC1と、点滴筒11と穿刺針13とを接続する第2のチューブC2と、輸液速度を調整するためのクレンメ18と、穿刺針13を被包するキャップ16とを有している。なお、符号19は、第2のチューブC2と穿刺針13とを接続

するための接合部材である。

【0050】

ここで、穿刺針13としては、先端に穿刺用刃先を有する中空のステンレス鋼などからなる金属針、合成樹脂製針が使用される。また、クレンメ18としては、ローラークレンメが用いられており、このローラークレンメは、移動可能に設けられたローラ17を備え、このローラ17の穿刺針13側への移動により第2のチューブC2の流路が狭くなり、輸液速度の調整が可能である。点滴筒11内には、万一、輸液剤などに異物が含まれていた場合に備えてフィルター（図示せず）が収納されている。なお、穿刺針13としては、従来より使用されているものが用いられる。

また、本発明においては、接合部材15、点滴筒11、接合部材19は、いずれも、本発明で規定する「チューブ接続部を有するコネクタ」に該当し、結晶化度が5%以上、好ましくは結晶化度が25～40%程度の高結晶化度を有するシンジオタクチック1，2-ポリブタジエンが用いられる。

【0051】

また、チューブC1、C2としては、透明性を有する軟質チューブが好適であり、具体的には、従来よりの、軟質塩化ビニル樹脂、結晶化度が5～25%程度の低結晶化度のシンジオタクチック1，2-ポリブタジエンに代えて、本発明の結晶化度5%以上、好ましくは結晶化度が5～25%程度の低結晶化度のシンジオタクチック1，2-ポリブタジエンを電子線架橋したものが用いられる。

【0052】

なお、チューブC1、C2の各先端と結合部材15、点滴筒11、接合部材19（いずれも、本発明におけるコネクタに相当）におけるチューブ接続部とは、溶剤接着、超音波接着、あるいは高周波接着により、密着強固に固定されている。

本発明では、チューブおよびチューブ接続部を有するコネクタとが、いずれも、シンジオタクチック1，2-ポリブタジエンで構成されているため、密着強固に固定することができ、液漏れがない。

ここで、溶剤接着としては、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、トルエン

などが挙げられる。

また、溶剤の他では、接着剤、超音波、高周波などによる接着が挙げられる。

【0053】

なお、本発明において、チューブとチューブ接合部を有するコネクタからなる医療用部材は、上記の輸液セットの構成要素、薬剤投与用カテーテルなどの医療用器具への構成要素としても適用することができる。

【0054】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らない限り、質量基準である。また、実施例中の各種の測定は、以下に従った。

【0055】

参考例 1

チューブとして下記のものを使用した。

チューブ A-1: 結晶化度 18% の RB (JSR 社製、JSR RB810)

チューブ A-2: 結晶化度 24% の RB (JSR 社製、JSR RB820) と SIS (スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、JSR 社製、JSR SIS5229P) のブレンド物 (質量比 = 70/30)

チューブ A-3: A-1 品の電子線 (EB) 照射品 (500 keV × 5 Mrad)

チューブ A-4: A-2 品の電子線 (EB) 照射品 (500 keV × 5 Mrad)

チューブ a-1: LLDPE (東ソー社製、LUMITAC 24-1) 100 部に可塑剤 (流動パラフィン) を 15 部ブレンドしたもの。

チューブ a-2: 軟質 PVC [住友化学工業社製、ダイイチ PVC SX-13 (DOP を 60 phr 配合)]

なお、チューブの寸法は、いずれも、内径 3 mm ϕ 、外径 4.4 mm ϕ 、肉厚 0.7 mm のチューブ、チューブ長 20 cm である。

各チューブの性状を表 1 に示す。

【0056】

参考例 2

コネクタとして、下記のものを使用した。

コネクタ B-1：J S R 社製、R B 8 4 0（結晶化度 3 4 % のシンジオタクチック 1，2-ポリブタジエン）

コネクタ B-2：上記 R B 8 4 0 の E B 照射品（5 0 0 k e V × 5 M r a d）

コネクタ B-3：J S R 社製、R B 8 3 0（結晶化度 2 8 % のシンジオタクチック 1，2-ポリブタジエン）

コネクタ b-1：射出成形用ポリプロピレン樹脂（東ソー社製、ポリプロ J 5 0 8 0 Q）

コネクタ b-2：射出成形用ポリカーボネート樹脂（帝人化成社製、パンライ ト K-1 2 8 5 J）

コネクタ b-3：射出成形用 P V C（住友化学工業社製、ダイイチ P V C S X-8 G）

各コネクタの性状を表 1 に示す。

【0057】

なお、コネクタ、チューブの寸法は、いずれも、以下のとおりである。

コネクタ：接着部外径 3. 7 mm ϕ 、接着部長さ 1 c m

チューブ：内径 3. 0 mm ϕ

上記コネクタおよびチューブの概略を図 2 に示す。図 2 の（a）はコネクタの概略図であり、図 2（b）はチューブの概略図である。

【0058】

【表1】

チューブ		ハロゲン量	可塑剤
A-1	RB	○	○
A-2	RB/SIS	○	○
A-3	A-1のEB照射品	○	○
A-4	A-2のEB照射品	○	○
a-1	LLDPE/可塑剤	○	×
a-2	軟質PVC	×	×
コネクター			
B-1	RB840	○	○
B-2	RB840のEB照射品	○	○
B-3	RB830	○	○
b-1	PP	○	○
b-2	PC	○	○
b-3	PVC	×	○

【0059】

ハロゲン量：ハロゲン含量が200ppm以下のものを○、ハロゲン含量が200ppmを超えるものを×と評価した。

可塑剤：可塑剤を含まないものを○、可塑剤を含んでいるものを×と評価した。

【0060】

実施例1～12、比較例1～24

参考例1のチューブと比較例2で使用するコネクターとをを組み合わせ、医療用部材を作成し、1. 溶剤接着性、2. 耐蒸気滅菌性、3. 耐EOG滅菌性について、それぞれ、評価した。結果を表2に示す。

【0061】

【表 2】

評価項目			1: 溶剤接着性			○:良好, ×:不良												
1	2	3	2: 対蒸気滅菌			○:良好, ×:不良												
			3: 耐EOG滅菌			○:良好, ×:不良												
チューブとコネクタの接合試験結果																		
	B-1			B-2			B-3			b-1			b-2			b-3		
A-1	実施例1			実施例2			実施例3			比較例1			比較例2			比較例3		
	○	×	○	○	×	○	○	×	○	×	×	○	×	×	○	×	×	×
A-2	実施例4			実施例5			実施例6			比較例4			比較例5			比較例6		
	○	×	○	○	×	○	○	×	○	×	×	○	×	×	○	×	×	○
A-3	実施例7			実施例8			実施例9			比較例7			比較例8			比較例9		
	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	×	○	○	×	○	○
A-4	実施例10			実施例11			実施例12			比較例10			比較例11			比較例12		
	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	×	○	○	×	○	○
a-1	比較例13			比較例14			比較例15			比較例16			比較例17			比較例18		
	×	○	○	×	○	○	×	×	○	×	○	○	×	○	○	×	○	○
a-2	比較例19			比較例20			比較例21			比較例22			比較例23			比較例24		
	×	○	○	×	○	○	×	×	○	×	○	○	×	○	○	○	○	○

【0062】

1. 溶剤接着性: 溶剤としてシクロヘキサンを用い、チューブとコネクタを溶剤接着した。接着部と反対側のチューブの先端を折り曲げてクリップで固定し、コネクタ側から圧縮空気 (0.3 MPa) を送り、接着部からの空気漏れ (水中にて観察) がないものを良好 (○)、空気漏れがあるものを不良 (×) と評価した。

2. 耐蒸気滅菌性: 蒸気滅菌 (121℃×20分) 後に、形状変化のないものを○とし、変化しているものを×と評価した。

3. 耐EOG滅菌性: EOG滅菌 (60℃×120分) 後に、形状変化のないものを○、変化しているものを×と評価した。

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、医療用途に有用な、柔軟性と硬度に優れるとともに、耐蒸気滅菌性に優れ、さらに接合部において液漏れのなく、リサイクル可能であり、さらに塩化ビニル系樹脂を含まないため環境問題にもやさしい、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを主体とする医療用部材とこれを用いた医療用器具を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の医療用部材を構成要素とする輸液セットの平面図である。

【図 2】

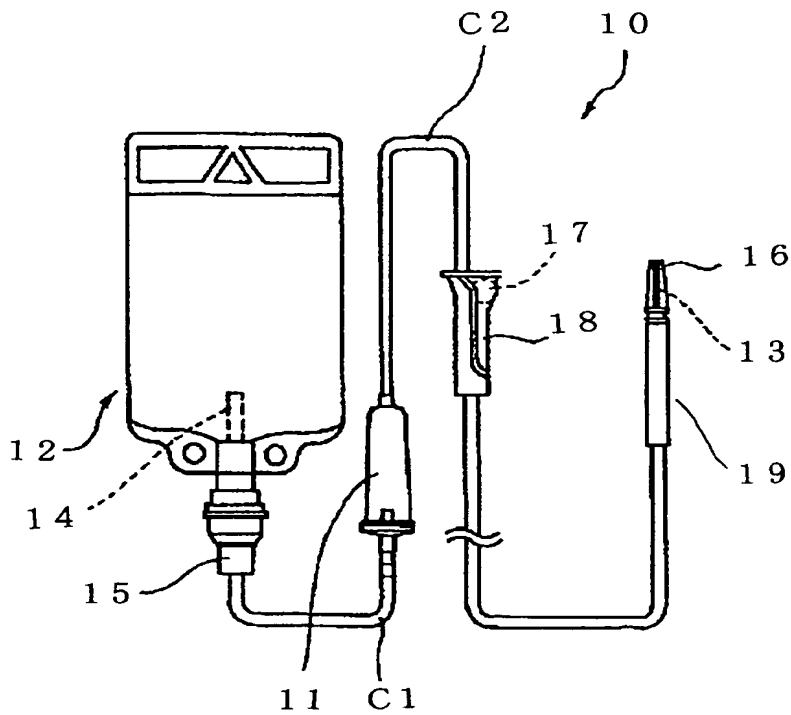
(a) はコネクタの概略図で、(b) はチューブの概略図である。

【符号の説明】

- 1 0 輸液セット
- 1 1 点滴筒
- 1 2 輸液バッグ
- 1 3 穿刺針
- 1 4 輸液排出用管
- 1 5 接続部材 (コネクタ)
- 1 8 クレンメ
- C 1 ~ C 2 チューブ

【書類名】 図面

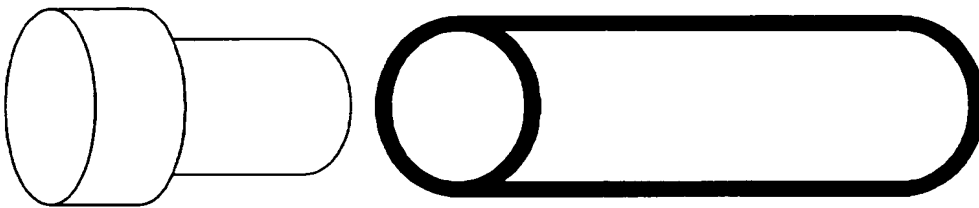
【図 1】



【図 2】

(a)

(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性と硬度に優れるとともに、接合部において液漏れがなく、さらには耐蒸気滅菌性にも優れた、シンジオタクチック 1，2－ポリブタジエンを主体とする医療用部材、およびこれを用いた医療用器具を提供する。

【解決手段】 結晶化度が 5 % 以上であるシンジオタクチック 1，2－ポリブタジエンを主体とするチューブと結晶化度が 5 % 以上であるシンジオタクチック 1，2－ポリブタジエンを主体とするコネクタとを接続した医療用部材、これを構成要素とする輸液セットなどの医療用器具。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 7 4 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 9 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名 J S R 株式会社